

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-190000

(P2004-190000A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09B 23/00

C09B 23/00

L

4C063

C07D 209/14

C09B 23/00

M

4C204

C07D 401/14

C07D 209/14

4H056

C07D 409/14

C07D 401/14

C07D 417/14

C07D 409/14

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-168326 (P2003-168326)

(22) 出願日 平成15年6月12日 (2003.6.12)

(31) 優先権主張番号 10257188.0

(32) 優先日 平成14年12月6日 (2002.12.6)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 500055175

コダック・ポリクローム・グラフィックス
・ゲーエムベーハードイツ・D-37520・オステローデ・
アン・デア・バーン・80

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 昭男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

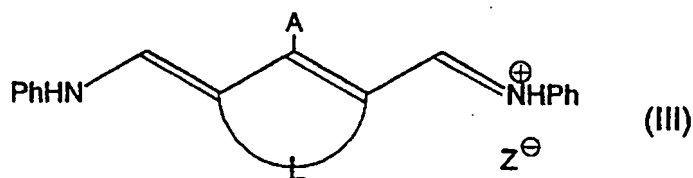
(54) 【発明の名称】 メソ置換シアニン染料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価なVilsmeier付加物から始まり、かつ高純度のメソ置換シアニン染料が、複雑でない方式で得られる(メソ置換基がClおよびBrとは異なる)メソ置換シアニン染料の製造方法を提供する。

【解決手段】 次の染料 (III) :

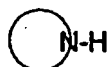
【化 1】



10

と、(a)メチレン化合物(IV)もしくは(V)または第四級塩(VI)もしくは(VII)、および(b)官能基化(ヘテロ)芳香族化合物Ar-B、下式:

【化 2】



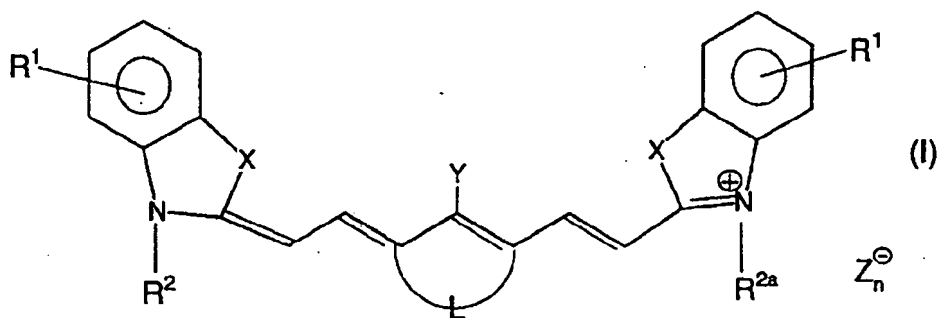
20

【特許請求の範囲】

【請求項1】

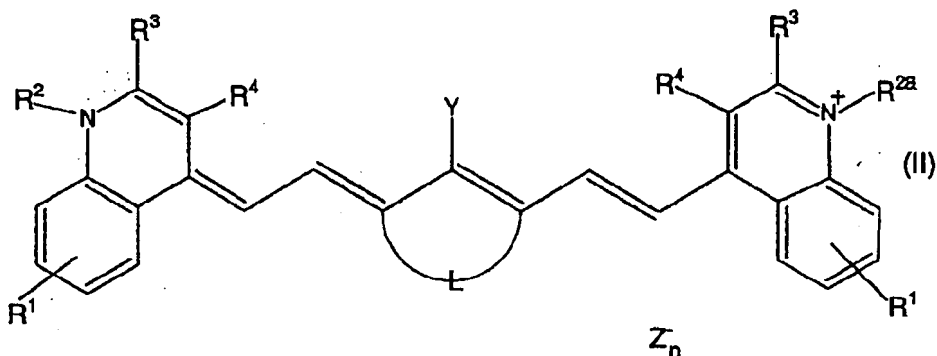
次式(I)または(II)：

【化1】



10

【化2】



20

[式中、各 R^1 は、それぞれ独立に、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、水素原子、任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、ハロゲン、任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルコキシ、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、縮合芳香族環系、および縮合芳香族複素環系から選択され、

各 X は、それぞれ独立に、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^6-$ 、または $-\text{CR}^5_2-$ を表し、 R^2 は、任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、任意に置換されたアリール、 $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{SO}_3\text{H}$ 、または $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{COOH}$ であり、

R^{2a} は、任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、任意に置換されたアリール、 $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{SO}_3^-$ 、 $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{COO}^-$ 、または $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{NR}^6_3^+$ であり、

30

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOR}^6$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}^6_2$ 、水素原子、任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルコキシ、ハロゲン、およびアリールから選択され、

各 R^5 は、それぞれ独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルであり、

Z^- は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、アリール $-\text{SO}_3^-$ 、アルキル $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ 、 PO_4H_2^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 HSO_4^- 、 BF_4^- 、および ClO_4^- から選択され、

n は、 R^{2a} が $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{SO}_3^-$ または $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{COO}^-$ である場合には0であり、

40

n は、 R^{2a} が任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルまたはアリールである場合には1であり、

n は、 R^{2a} が $-(\text{C}_1\sim\text{C}_{12}\text{アルカンジイル})-\text{NR}^6_3^+$ である場合には2であり、

Y は、 $-\text{S}-\text{Ar}$ 、 $-\text{Se}-\text{Ar}$ 、 $-\text{O}-\text{Ar}$ 、 $-\text{NR}^6-\text{Ar}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Ar}$ 、および $-(\text{N-複素環})$ から選択され、

R^6 は、水素原子または任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルであり、

Ar は、1個以上の環上炭素原子が、 N 、 O 、および S から選択されたヘテロ原子によって任意に置換されている芳香族基であり、下式：

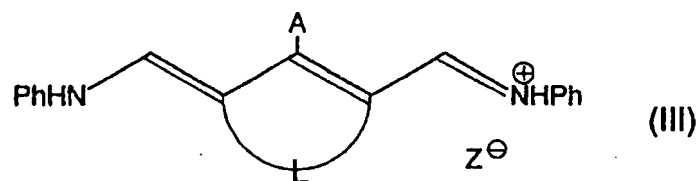
【化3】



は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、およびハロゲン原子から選択された1個以上の置換基を任意に含む $C_2 \sim C_3$ アルカンジイルを表す]のメソ置換シアニン染料の製造方法であって、

前記方法は、次式(III)：

【化4】



[式中Aは、ClおよびBrから選択され、下式：

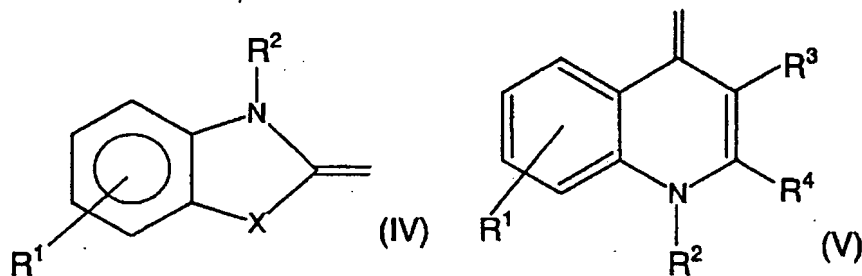
【化5】



は、上記で式(I)および(II)について定義したとおりである]の染料と、

(a) (i) 次式(IV)または(V)：

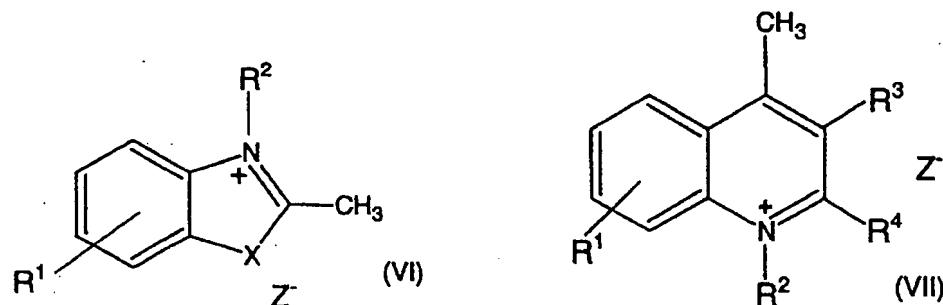
【化6】



のメチレン誘導体および

(ii) 次式(VI)または(VII)：

【化7】

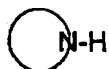


[式中、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および Z^- は、式(I)および(II)で定義したとおりである]の第四級塩から選択される化合物、および

(b) (i) 芳香族およびヘテロ芳香族官能化合物Ar-B、

(ii) 下式：

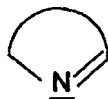
【化 8】



の飽和5員もしくは6員環状アミン、および

(iii)芳香環中にヘテロ原子として少なくとも1個の窒素原子を含み、この窒素原子が単結合および二重結合を介して2個の隣接する環上炭素原子に結合し、その上自由電子対を含む、下式：

【化 9】



の5員もしくは6員ヘテロ芳香族化合物から選沢された化合物であって、

Arが、1個以上の環上炭素原子がN、O、およびSから選沢されたヘテロ原子によって任意に置換されている5員もしくは6員アリール基を表し、

Bが、 $-NHR^6$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-SeH$ 、および $-SO_2H$ から選沢され、

R^6 が、水素原子または任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、

飽和環状アミンが、環中にN、O、およびSから選沢された追加のヘテロ原子を任意に含んでいる化合物とを、水と混和性である不活性有機溶媒中で、1段階で反応させる工程を含む方法。

10

20

【請求項 2】

染料(III)と、少なくとも1種のメチレン化合物(IV)もしくは少なくとも1種の第四級塩(VI)、および化合物(b)とを反応させ、式(I)のシアニン染料を得る、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

染料(III)と、少なくとも1種のメチレン化合物(V)もしくは少なくとも1種の第四級塩(VII)、および化合物(b)とを反応させ、式(II)のシアニン染料を得る、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

下式：

【化 10】



が $-CH_2-CH_2-$ または $-CH_2-CH_2-CH_2-$ を表す、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

Yが $-S-Ar$ を表す、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

メチレン誘導体または第四級塩の1種のみを使用し、対称構造IまたはIIを有する染料を得る、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 7】

反応容器中に化合物(b)および染料(III)を準備し、溶解した形態のメチレン化合物または第四級塩を加える、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

Bが $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-SeH$ 、および $-SO_2H$ から選択される場合には、反応混合物にアルカリ水酸化物を加える、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

第四級塩(VI)または(VII)を使用し、反応混合物に第四級塩の量と等モル量の塩基を加える、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

50

鉍酸を加えることによってシアニン染料(I)または(II)を沈殿させる請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

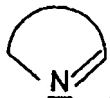
【請求項11】

化合物(b)が、(ヘテロ)芳香族官能化合物Ar-Bである、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

化合物(b)が、下式：

【化11】



10

のヘテロ芳香族化合物である、請求項1から4および6から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

得られたシアニン染料(I)または(II)を、続いて非溶媒での抽出にかける、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

得られたシアニン染料(I)または(II)に、アニオン交換を施す、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メソ置換シアニン染料の製造方法、特に高純度のメソ置換シアニン染料を高収率で提供する、1段階の方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

レーザー技術、特にIRレーザー技術の分野に関する進歩によって、様々な応用のためのそうしたレーザーの使用が拡大している。これまでわずか数年でレーザーの使用が著しく拡大した1分野は、たとえば、印刷プレート前駆体、特にリソグラフ印刷プレート前駆体上での印刷可能な画像の作製やプリント回路基板上でのパターン作製などの画像記録方法である。

30

【0003】

印刷プレート、回路基板、および、たとえばDVDといった記憶媒体などの製造で使用される電磁波感应性素子は、基板上に電磁波感应性コーティングを含む。画像/パターンの作製、または情報の記憶のためには、コーティングに、該コーティングを画像位置で変性させる画像露光を施し、後続の現像工程において、印刷プレート、回路基板などから露光領域(ポジ型コーティングの場合)または非露光領域(ネガ型コーティングの場合)を除去する。

【0004】

IRレーザーによって画像化され、またはそこに情報が貯蔵される電磁波感应性素子のコーティングは、IR光線を熱に変換し、次いでコーティングの変性を引き起こす物質を含む。この変換物質は、コーティングの電磁波感应性に大きな影響を及ぼすので、ここ数年のうちに、電磁波感应性コーティングの他の成分との適合性が良好であることに加えて、IR範囲でできるだけ大量の光を吸収し、光熱変換効率の度合いが高い変換物質を発見するために、ますます多くの労力が投入されている。

40

【0005】

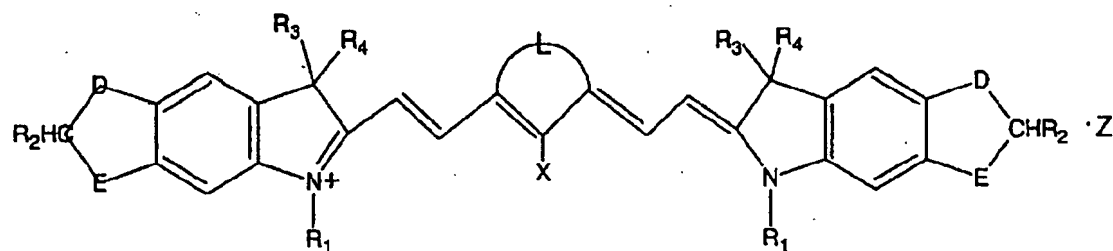
たとえばシアニン染料やメロシアニン染料などのポリメチン染料は、頻繁に使用される、一群の変換物質である。

【0006】

50

EP-A-1 006 116は、次の構

【化 1 2】



[式中、Xは、水素原子でも、ハロゲン原子でも、置換アミノ基でもよい]
を有するシアニン染料を記載している。

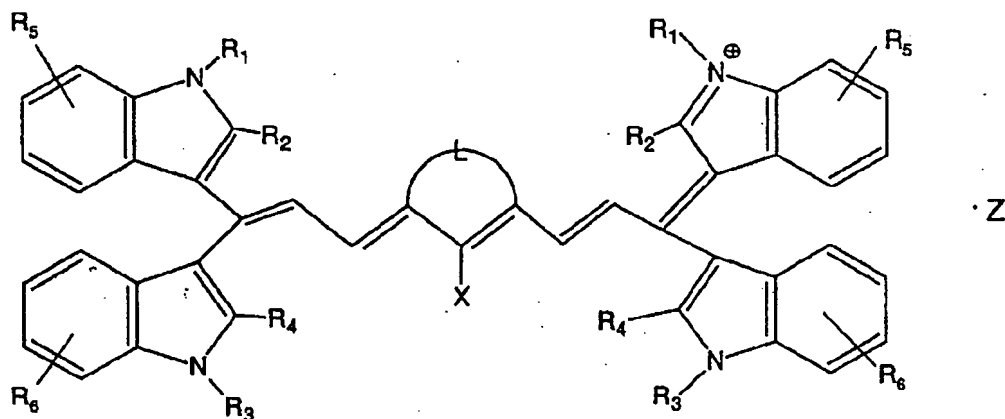
【 0 0 0 7 】

このようなシアニン染料は、750～900nmの範囲で吸収するので、IR光線に適する。これは、脂肪酸塩および有機酸無水物の存在下、インドレン化合物とジホルミル化合物もしくはジアニル化合物を縮合反応させることによって製造される。

【 0 0 0 8 】

EP-A-1 188 797は、次の構造：

【化 1 3】



[式中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、または置換アミン基である]
を有するポリメチン染料を開示しており、これは、900～1100の範囲で吸収する。

【 0 0 0 9 】

これは、アルカリ金属塩および有機酸無水物の存在下、ジ-インドリルエチレン化合物とジホルミル化合物もしくはジアニル化合物を縮合反応させることによって調製される。

【 0 0 1 0 】

たとえばEP-A-1 223 196では、追加のシアニン染料が記載されている。この文書に記載されている一群の染料は、メソ置換基としてのジフェニルアミノ基で置換されたシクロペンテニル環を含む。これらのシアニン染料は、酢酸無水物およびトリアルキルアミンの存在下、対応するインドリウムヨウ化物とN-(2,5-ビス((フェニルアミノ)メチレン)シクロペンチリデン)-N-フェニルベンゼンアミニウム塩を反応させることによって合成される。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、シアニン染料の合成のためのジホルミル化合物の利用可能性は限られている。このような生成物は、製造しにくく、普通の貯蔵条件下では数時間のうちに分解する。この理由のために、これらは市販されておらず、シアニン染料生産を計画する度に、直前に調製しなければならない。

【 0 0 1 2 】

したがって、十分な経済的意義をもたらすシアニン染料の製造は、(ホスホオキシ塩化物もしくはホスホオキシ臭化物、ジメチルホルムアミド、およびアミン類の存在下で)周知

10

20

30

40

50

のWilsmeier合成を行うことによってケトンから得られる、ブロックしたジホルミル化合物から開始される。アニリンをアミンとして使用すると有利である。しかし、このような安価な原料物質を使用すると、塩素もしくは臭素置換基をメソ位に含むシアニン染料がもたらされる。

【0013】

メソ-Clもしくはメソ-Br置換基を有するシアニン染料は光熱変換特性が良好である一方で、ある種の被覆組成物については、(たとえばノボラックと反応する)反応性のハロゲン原子のために、コーティングが不安定になることがある。たとえば(たとえばそのDVDでの使用にとって重要な)吸収極大位置や熱分解性などの、様々な応用に求められる他の必要な特性は、メソ位の置換基によって変更できる。-S-アリール、-O-アリール、-Se-アリール、-SO₂-アリール、-NR-Ar、-(N-複素環)、-S-複素環、-O-複素環、または-NR-複素環から選択されたメソ置換基を有するシアニン染料は、通常2段階プロセスによって調製されるが、Zollingerの「Color Chemistry」、1991年(第2版)、65~69ページを参照されたい。第一の段階では、メソ塩素置換基を有する染料を調製し、次いでこれを第二の段階でたとえば-S-アリールで置換する。この2段階合成の利点は、原料物質が入手しやすく安価であることである。対照的に、将来のメソ置換基を既に含有している、考えられる原料物質は、時には多段階の合成によってしか得られない。さらに、メソ置換基を相応しく選択することによって、染料の親構造を変更する必要なしに、得られたシアニン染料の吸収特性に所望の影響を与えることができる(約80nmの範囲を上回る変動が可能である)。その上、既述のメソ置換基を有するシアニン染料は、それほど反応性でないので、より安定したコーティングをもたらす。

【0014】

反応スキーム(I)は、メソ-フェニルチオ置換基を有するシアニン染料(染料C)を例として用いて、この2段階合成を例示するものである。

反応スキーム(I)

【化14】



第一の段階では、アニリンが副生成物として生成する。このアニリンは、酢酸無水物または他の酸無水物の助けを借りて捕捉しなければならない。そうしないと、場合によってはこれがメソ塩素置換基を置換し、メソ-アニリン置換された染料Dが副生成物として生成するからである。

40



【 0 0 1 6 】

したがって、(酸無水物を加えなかった場合は)第一の段階で所望の生成物として生成した染料Bが染料Dで汚染されるか、または(酸無水物を加えた場合は)アセトアニリドを除去しなければならない。第一の段階での染料Dの生成は、所望の染料Bの収率の著しい低下をもたらす(さらに、これは、構造が非常に類似しているために、除去するのが難しい)ので、実際の応用では、通常酸無水物を加える。

【0017】

しかし、できるだけ純粋な染料Cを得るため、生成したアセトアニリドは、これもまた所望の染料Cの収率に重大な影響を及ぼすものであるが、第一段階または第二段階の後に除去しなければならない。

【0018】

10

【発明が解決しようとする課題】

電磁波感応性コーティング中でのその光熱変換体としての特性が優れているため、ClおよびBrとは異なるメソ置換基を有するシアニン染料への関心が一般に広まっていることから、本発明の目的は、安価なVilsmeier付加物から始まり、かつ複雑でない方式にて高純度のメソ置換シアニン染料を高収率で得られる、メソ置換シアニン染料(メソ置換基がClおよびBrとは異なる)の製造方法を提供することである。

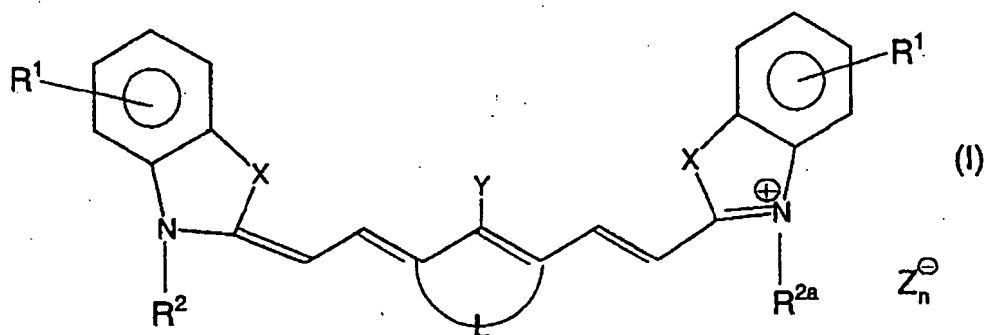
【0019】

【課題を解決するための手段】

この目的は、次式(I)または(II)：

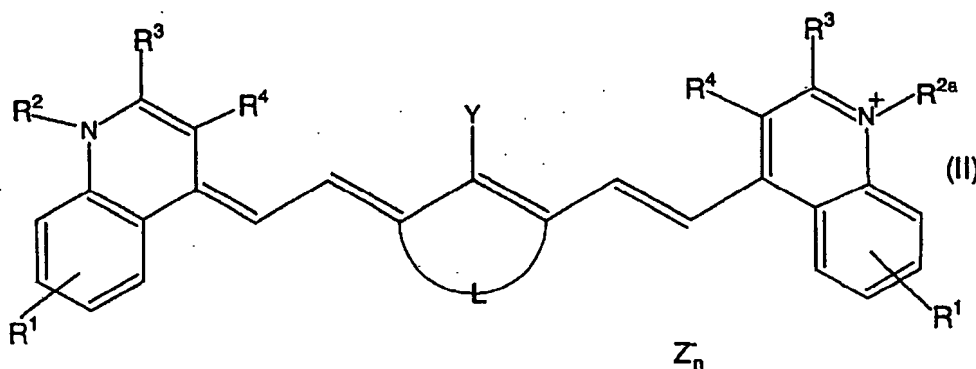
20

【化16】



30

【化17】



40

[式中、各 R^1 は、それぞれ独立に、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、水素原子、任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ハロゲン、任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、縮合芳香族環系、および縮合芳香族複素環系から選択され、

各 X は、それぞれ独立に、 $-CR^3=CR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^6-$ 、または $-CR^5_2-$ を表し、 R^2 は、任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $-(C_1 \sim C_{12} \text{アルカンジイル})-SO_3H$ 、 $-(C_1 \sim C_{12} \text{アルカンジイル})-COOH$ 、または任意に置換されたアリールであり、

R^{2a} は、任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $-(C_1 \sim C_{12} \text{アルカンジイル})-SO_3^-$ 、 $-(C_1 \sim C_{12} \text{アルカンジイル})-COO^-$ 、 $-(C_1 \sim C_{12} \text{アルカンジイル})-NR^6_3^+$ 、または任意に置換されたアリ

50

ールであり、

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}^6_2$ 、水素原子、任意に置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、任意に置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシ、ハロゲン、およびアリールから選沢され、

各 R^5 は、それぞれ独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルであり、

Z^- は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、アリール- SO_3^- 、アルキル- $\text{O}-\text{SO}_3^-$ 、 PO_4H_2^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 HSO_4^- 、 BF_4^- 、および ClO_4^- から選沢され、

n は、 R^{2a} が $-(\text{C}_1 \sim \text{C}_{12} \text{ アルカンジイル})-\text{SO}_3^-$ または $-(\text{C}_1 \sim \text{C}_{12} \text{ アルカンジイル})-\text{COO}^-$ である場合には 0 であり、

n は、 R^{2a} が任意に置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルまたはアリールである場合には 1 であり、

n は、 R^{2a} が $-(\text{C}_1 \sim \text{C}_{12} \text{ アルカンジイル})-\text{NR}^6_3^+$ である場合には 2 であり、

Y は、 $-\text{S}-\text{Ar}$ 、 $-\text{Se}-\text{Ar}$ 、 $-\text{O}-\text{Ar}$ 、 $-\text{NR}^6-\text{Ar}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Ar}$ 、および $-(\text{N-複素環})$ から選沢され、

R^6 は、水素原子または任意に置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルであり、

Ar は、1 個以上の環上炭素原子が、 N 、 O 、および S から選沢されたヘテロ原子によって任意に置換されている芳香族基であり、下式：

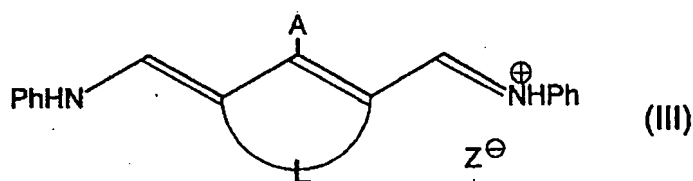
【化 18】



は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、アリール、ハロゲン原子、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシから選沢された 1 個以上の置換基を任意に含む $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ アルカンジイルを表す] のシアニン染料の製造方法によって実現され、

前記方法は、次式 (III)：

【化 19】



[式中 A は、 Cl および Br から選沢され、下式：

【化 20】

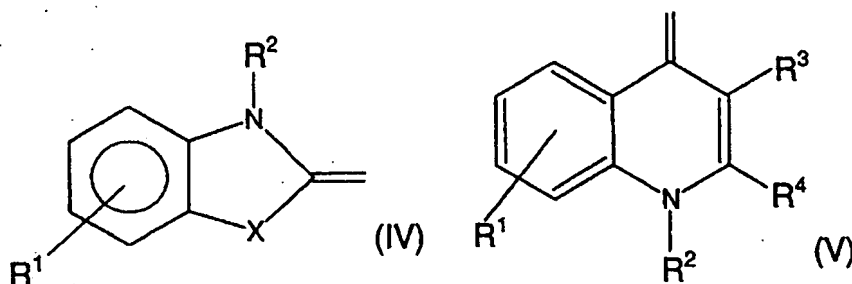


は、上記で式 (I) について定義したとおりである]

の染料と、

(a) (i) 次式 (IV) または (V)：

【化 21】



のメチレン誘導体および

(ii) 次式 (VI) または (VII)：

10

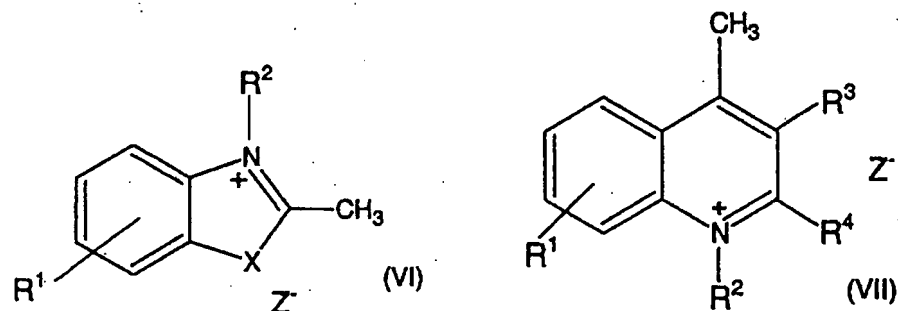
20

30

40

50

【化 2 2】



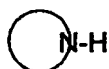
10

[式中、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および Z^- は、式(I)および(II)で定義したとおりである]
の第四級塩から選沢された化合物、および

(b)(i)芳香族およびヘテロ芳香族官能化合物Ar-B、

(ii)下式：

【化 2 3】

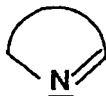


の飽和5員もしくは6員環状アミンおよび

(iii)芳香環中にヘテロ原子として少なくとも1個の窒素原子を含み、この窒素原子が単結合および二重結合を介して2個の隣接する環上炭素原子に結合し、その上自由電子対を含む、下式：

20

【化 2 4】



の5員もしくは6員ヘテロ芳香族化合物から選沢された化合物であって、

Arが、1個以上の環上炭素原子がN、O、およびSから選沢されたヘテロ原子によって任意に置換されている5員もしくは6員アリール基を表し、

30

Bが、 $-NHR^6$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-SeH$ 、および $-SO_2H$ から選沢され、

R^6 が、水素原子または任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、

飽和環状アミンが、環中にN、O、およびSから選沢された追加のヘテロ原子を任意に含む化合物とを、水と混和性である不活性有機溶媒中で、1段階にて反応させる工程を含む。

【0020】

【発明の実施の形態】

別段に定義しない限り、本発明で使用する用語「アルキル」または「アルコキシ基のアルキル単位」は、 $-OH$ 、ハロゲン、および $-CN$ から選沢された1個以上の置換基を任意に含む、直鎖状、分枝状、または環状の飽和炭化水素基を指す。用語「アルカンジイル」にも同様に同じことが当てはまる。

40

【0021】

別段に定義しない限り、本発明で使用する用語「アリール」は、1個以上の環上炭素原子がN、S、およびOから選沢されたヘテロ原子で置換されていてよい5員もしくは6員芳香族炭素環基(「ヘテロ芳香族基」でもよい)を指し、これは環上炭素原子に結合し、かつ $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOR^5$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-NR^6_2$ 、任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、およびハロゲンから選沢された1個以上の置換基を含んでいてよく、さらに縮合環系として2個以上の芳香族5員環および/または6員環(炭素環および/または複素環)が存在していてもよい。

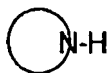
【0022】

用語「-(N-複素環)」は、ヘテロ原子として窒素原子(および任意に、N、S、およびOから

50

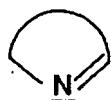
選択された追加のヘテロ原子を含み、この窒素原子がその基の結合部位であるヘテロ芳香族基または飽和複素環基であることを表す。言い換えれば、この基は、環中に追加のヘテロ原子を任意に含む、下式：

【化25】



の飽和環状アミン、または2個の隣接する環上炭素原子に単結合および二重結合を介して結合し、さらに自由電子対を含む環窒素原子を有する、下式：

【化26】



の5員もしくは6員ヘテロ芳香族化合物から派生する。

【0023】

縮合芳香族環系は、たとえば縮合ベンゼン環または縮合ナフタレン環である。これらの縮合環は、アリール基について上記で定義したような1個以上の置換基を任意に含んでいてもよい。縮合芳香族複素環系の例には、たとえば縮合ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、およびピラジン環が含まれる。

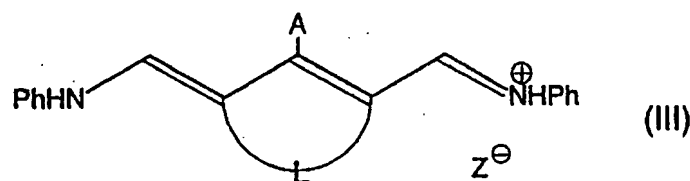
10

20

【0024】

本発明による方法では、次式(III)：

【化27】



の染料を原料物質の1つとして使用する。

30

【0025】

脱離基Aは、ClおよびBrから選沢されるが、A=Clである式(III)の染料が製造しやすく、A=ClかつZ⁻=Cl⁻である式(III)の染料には市販されているものもあるので、Clが好ましい。

【0026】

前記式中において、下式：

【化28】



は、C₁~C₁₀アルキル(好ましくはメチル)、C₁~C₁₀アルコキシ、アリール、およびハロゲンから選択された1個以上の置換基を任意に含むC₂~C₃アルカンジイルを表す。

40

【0027】

対イオンZ⁻は、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、アリール-SO₃⁻、アルキル-O-SO₃⁻、PO₄H₂⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、HSO₄⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻から選沢されるが、Z⁻はClであることが好ましい(しかし、AおよびZ⁻が同じ元素に由来する必要はない)。

【0028】

最終製品(I)または(II)に求められるアニオンZ⁻を式(III)の化合物中のZ⁻として予め選択することが可能である。あるいは、別のアニオンZ⁻を使用することも、得られた生成物中でアニオン交換を行うこともできる。

【0029】

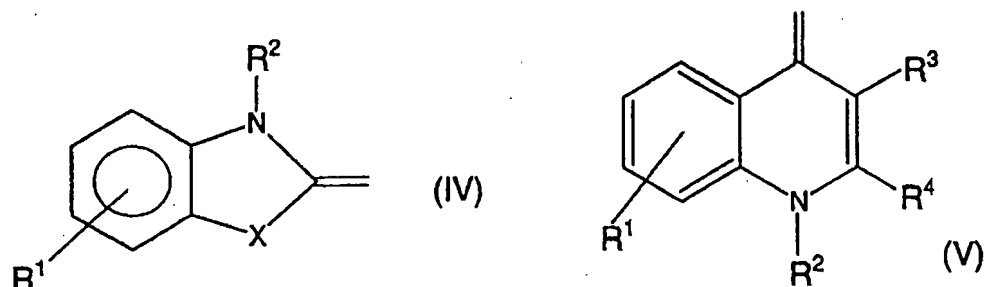
50

POCl_3 を使用するVilsmeier合成によって、これらの塩化物塩類が高い収率で得られるので、化合物(III)を塩化物塩として使用することが好ましい。

【0030】

一つの実施形態では、第二の原料物質は、式(IV)のメチレン誘導体(式(I)のシアニン染料を合成する場合)または式(V)のメチレン誘導体(式(II)のシアニン染料を合成する場合)である。

【化29】

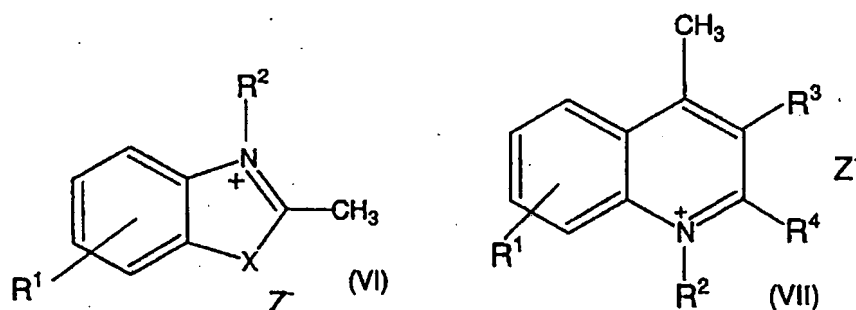


10

【0031】

別の実施形態では、下式(IV)または(V)：

【化30】



20

[式中、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および Z^- は、式(I)および(II)で定義したとおりである。]のメチレン誘導体の代わりに、((I)の合成では)第四級複素環化合物(VI)、または((II)の合成では)化合物(VII)を使用する。

30

【0032】

R^1 は、水素原子、縮合ベンゼン環、および基 $-\text{SO}_3\text{H}$ から選択されていることが好ましい。

【0033】

R^2/R^{2a} は、任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、任意に置換されたアリール、 $-(C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイル)- $\text{SO}_3^-/\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-(C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイル)- COO^-/COOH 、または $-(C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイル)- $\text{NR}^5_3^+$ 、好ましくは $-\text{CH}_3$ または $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ を表す。 $-\text{SO}_3^-/\text{SO}_3\text{H}$ および $-\text{COO}^-/\text{COOH}$ なる表記は、酸および酸アニオンの両方を意味していることを表す。 R^{2a} が負の電荷を有する場合、これが窒素原子の正の電荷を相殺するので、対イオン Z^- が不必要になる(すなわち $n=0$)。したがって、 R^{2a} が正の電荷を有する場合、2個の対イオン Z^- が必要である(すなわち $n=2$)。

40

【0034】

Xは、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^5-$ 、および $-\text{CR}^5_2-$ から選択され、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ であることが好ましい。 R^5 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくは $-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ である。

【0035】

R^6 は、水素原子または任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくはH、 $-\text{CH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ である。

【0036】

製造しようとするシアニン染料(I)または(II)が対称構造を示す場合、2モルのメチレン化合物(IV)もしくは(V)または第四級塩(VI)もしくは(VII)と1モルの化合物(III)とを反応さ

50

せる。製造しようとするシアニン染料(I)または(II)が非対称構造を示す場合、1モルの第一のメチレン化合物もしくは第一の第四級塩と1モルの別の第二のメチレン化合物もしくは第二の第四級塩、ならびに1モルの化合物(III)を使用する。

【0037】

特に好ましい実施形態では、シアニン染料(I)または(II)は対称構造を示し、即ち化合物(IV)、(V)、(VI)、または(VII)の一種類のみが使用される。

【0038】

化合物(b)の作用は、メソ置換基Aを所望の置換基Yで置換することである。

【0039】

芳香族もしくはヘテロ芳香族官能化合物Ar-Bの官能基Bにおいては、芳香族またはヘテロ芳香族のどの炭素原子に結合していてもよい。化合物Ar-Bは、1個以上の官能基Bを含むことができ、基Arは、置換基Bに加え、1個以上の他の置換基(上記したアリアル基の定義を参照のこと)も含んでよい。

【0040】

アリアル単位Arは、たとえばフェニルやナフチルなど、6~20個の炭素原子を有する炭素環式芳香族単位でも、たとえばピリジン、チオフェン、フラン、ピリミジン、キノリン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、ベンズオキサゾール、ナフト[2,3-d]チアゾール、ベンズイミダゾール、セレナゾールなどの、少なくとも1個が炭素とは異なり、且つO、S、およびNから選沢される、5~20個の環上原子を有する複素環式芳香族単位でもよい。官能基Bが-SH、-SeH、および-SO₂Hから選択される場合、これは環上炭素原子に結合している。官能基Bが-NHR⁶または-OHである場合、これは環上炭素原子に結合しており、あるいは、それが芳香族N-複素環である場合ならば、環上炭素原子または環上窒素原子に結合している。

【0041】

化合物Ar-Bがアニリンである場合(すなわちAr=フェニル、B=NH₂)、置換されたアニリンがアニリンそのものより求核性でありさえすれば、フェニル環に任意でさらなる置換基が存在してもよい。アニリンの任意の置換基には、たとえば-N(アルキル)₂、-O-アルキルおよび-S-アルキルが含まれ、4-ジメチルアミノアニリン、4-メトキシアニリン、および4-フェニルアミノアニリンが好ましい。

【0042】

官能基Ar-Bが-NH₂でない場合、アリアル単位Arが、ハロゲン原子、-NO₂、C₁~C₈アルコキシ、C₁~C₈アルキル、-COOH、-SO₃H、-SCN、-COOR、-CN、-OH、-S-(C₁~C₈アルキル)、または-NR⁵から選択された1個以上の追加の置換基を任意で含んでもよい。置換基相互の位置および置換基Bに対する置換基の位置は、単にその位置が、特に立体効果のために、基Bの反応性にあまり強い影響を及ぼさないという点で重要である。アリアル単位が化学的に異なる2種の基Bを含む場合、好ましく反応するのは、求核性が強い方の基である。求核性の差が十分に大きい場合(たとえば、B=-NH₂かつB=-SH、またはB=-NHR⁶かつB=-OH)、高純度のシアニン染料が1種だけ生成する(上述の例では、それぞれ-SHおよび-OHが反応する)。

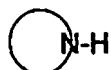
【0043】

アリアル単位Ar-が縮合炭素環部分および縮合複素環部分を有する芳香族基である場合、官能基-Bは、炭素環部分に結合していても複素環部分に結合していてもよい。

【0044】

官能基化(ヘテロ)芳香族化合物Ar-Bの代わりに、下式:

【化31】



の飽和5員もしくは6員環状アミンを使用することもでき、これは、環中に、アミノ窒素に加えて1個以上の更なるヘテロ原子を任意で含んでもよい。この環は、C₁~C₁₂アルキ

10

20

30

40

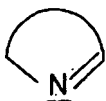
50

ルおよび $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシから選択された1個以上の置換基を任意で含んでもよい。
好ましい環状アミンは、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、およびモルホリンである。

【0045】

別の実施形態に従うと、下式：

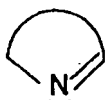
【化32】



10

の5員もしくは6員ヘテロ芳香族化合物が化合物(b)として使用されるが、これは、芳香環中のヘテロ原子として、単結合および二重結合を介して2個の隣接する環上炭素原子に結合し、さらに自由電子対を含んでいる少なくとも1個の窒素原子を含む。環上炭素原子は、上記でアリール基について挙げた置換基から選択される置換基を任意でもつこともでき、たとえばベンゼン環など、芳香族5員もしくは6員環(炭素環および/または複素環)が芳香族N-複素環に縮合していてもよい。単結合および二重結合を介して2個の隣接する環上炭素原子に結合し、自由電子対を含んでいる窒素原子に加え、環中に他のヘテロ原子が存在する場合、これらに水素原子が結合すべきではなく、さらにまた、下式：

【化33】



20

のヘテロ芳香族化合物中にBについて上記で定義したような置換基が存在すべきではない。このような、下式：

【化34】



30

のヘテロ芳香族化合物の例には、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-もしくは1,2,4-トリアジン、キノリン、N-置換イミダゾール(たとえばN-メチルイミダゾール)、およびN-置換1,2,4-トリアゾールが含まれる。

【0046】

好ましい実施形態に従うと、(ヘテロ)芳香族化合物Ar-Bが使用される。

【0047】

反応は、不活性有機溶媒中、すなわち原料物質および生成物と反応しない溶媒中で実施する。さらに、溶媒はどんな比率でも水と混和性であるべきである。適切な溶媒の例には、低級アルコール類(たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、およびイソプロパノール)、グリコールエーテル類(たとえばエチレングリコールエーテルおよびプロピレングリコールエーテル)、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸アミド、アセトニトリル、およびこれらの混合物が含まれ、グリコールエーテルおよび低級アルコール類が特に好ましい。

40

【0048】

反応温度は、特に制約されないが、15℃から使用する溶媒の沸点までの範囲内が好ましい。反応物を室温で混合すること、ならびに発熱反応によって生じる熱を相殺するのに能動冷却(active cooling)などの方法を取らずに、反応混合物が自然に冷えるようにすることが特に好ましく、この方式で反応を行うと、加熱または能動冷却のためのエネルギーが必要なくなるので、経済的な理由で特に有利である。

50

【0049】

反応時間は、特に制約されず、反応物および反応温度に応じて変わることは言うまでもない。通常、10分～5時間、好ましくは0.5～2時間の範囲である。

【0050】

反応容器が何らかの特別な要件を満たす必要もない。通常、反応させる間、反応混合物を攪拌するが、この目的には従来の攪拌機を使用してよい。

【0051】

反応物を加える順序は、特に制約されない。好ましい実施形態に従うと、反応容器中に式(VIII)の芳香族化合物および式(III)の染料を準備し、溶解した形態の式(IV)、(V)、(VI)、または(VII)のメチレン化合物または第四級化合物を加える。この方法では、特に純粋なシアニン染料が得られる。対称性のシアニン染料を得ようとするならば、以下の事項に留意しなければならない。反応容器中に式(VIII)の芳香族化合物および式(III)の染料を準備し、次いでそのモル量の第一のメチレン塩基または第四級化合物と、塩基を加える。反応時間の約1～2時間後、そのモル量の第二のメチレン塩基または第二の第四級化合物を加えるのである。

10

【0052】

Bが-SH、-OH、-SeOH、または-SO₂HであるAr-B化合物については、これらをより求核性の強いアニオンに変換する目的で、アルカリ水酸化物(特に好ましくはNaOHまたはKOH)を加えることを推奨する。これによって、反応時間が短縮され、所望のメソ置換シアニン染料の収率が向上する。第四級塩(VI)または(VII)を出発材料として使用する場合、対応するモル量の塩基を加えて、塩からメチレン塩基を生成させることが賢明である。

20

【0053】

合成したシアニン染料は、たとえば塩酸水溶液または硫酸を加えることによって、沈殿させることができる。対応するモル量の酸を加えれば、遊離したアニリンが水溶性の誘導体に変換されるが、そうしなければ、水溶液から容易に分離できない粘性の生成物が得られる。

【0054】

単離には液体から固体の物質を単離する一般のどんな方法(たとえば濾過、遠心分離)を利用してもよく、固体の反応生成物を単離した後、湿った生成物を乾燥させる。この乾燥ステップも、特定の条件を必要としない。

30

【0055】

収率を損なうことなく、生成する可能性のある少量の副生成物を除去する目的で、抽出剤を用いて乾燥した反応生成物からこれを抽出する。抽出剤を選択する決め手となる要素は、収率の損失を回避する目的で、この薬品にシアニン染料が溶解する(またはむしろ不溶である)かである。特に適切なものは、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、ジオキサン、およびテトラヒドロフランなど、シアニン染料が実際に全く溶解しない溶媒である。

【0056】

副生成物を抽出した後、一般の乾燥方法によってシアニン染料を再度乾燥させる。

【0057】

本発明の方法に従って生成した式(I)および(II)のシアニン染料は、抽出後の純度が少なくとも98%であることが好ましい。追加の精製(たとえば再結晶)によって、純度が少なくとも99%に好ましく向上するが、収率は低下する。抽出後に実現される純度の度合は、染料の感光性混合物中での一般的用途に完全に十分なものである。本明細書で示す純度の度合には、固体物質だけでなく、残存する可能性のある水分および/または溶媒も加味されているので、固体物質のみについての純度の値は、より高くなりさえするはずである。

40

【0058】

こうして調製したシアニン染料(I)または(II)のアニオンZ⁻は、知られているアニオン交換方法を使用して交換することができる。この目的では、同じ有機基を含むが異なるアニオンZ⁻を含むシアニン染料の溶解性の差を活用すると有利である。そのアニオンが所与の

50

溶媒に溶解しやすいために、染料をそれほど可溶性でない染料に交換する場合、この染料の溶液に、所望のアニオン Z^- を含むアンモニウム塩もしくはアルカリ塩溶液を加える。

【0059】

【実施例】

実施例1

2-[2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物の調製

攪拌機および還流冷却器を装備した10Lの三頸フラスコに入った2,000mlの1-メトキシ-2-プロパノール(Downanol PM)に、110gのチオフェノールおよび360gの染料A(両方ともAldrichから入手できる)を攪拌しながら加えた。次いでこの懸濁液に、350mlのエタノールに溶かした40gの水酸化ナトリウムおよび365gの2-メチレン-1,3,3-トリメチルインドリン(フィッシャー塩基、Aldrichから入手できる)の溶液を攪拌しながら1分間かけて加えた。反応混合物を外から熱を加えずに約40℃に温めた。次いでこの反応混合物を放置して室温に冷却し、2重量%の塩酸6Lを加えた。この反応混合物を室温に冷却した後、不溶成分を濾過によって分離し、水2Lで洗浄した。次いで50℃の空気循環オープン中で生成物を1日かけて乾燥させた。収率:556g(染料Aの94%)、IR染料含有量:90重量%(純粋なIR染料についての435L/gxcmの吸光係数 ϵ を利用して、メタノール中、788nmで光学密度を測定することによって決定した)、水分含量:3.2重量%。

【0060】

この乾燥させた生成物を5Lのメチルエチルケトン中に懸濁させ、1時間かけて80℃に加熱した。続いて、温度が約40℃になった溶液を濾過し、固体成分を酢酸エチルで洗浄した。生成物を風乾した。収率:462g(染料Aの78重量%)、IR染料含有量:97.8重量%(純粋なIR染料の吸光係数 ϵ である435L/gxcmを利用して、メタノール中、788nmで光学密度を測定することによって決定した)、水分含量:1.1重量%、融点:222~223℃(分解)。

【0061】

アニリン置換染料Dが生成したかどうか判定するために、次のパラメーター、すなわち、TLCプレート:シリカゲル60 F₂₅₄(Merckから入手できる)

溶離液:60体積%のn-ブタノール、20体積%の水、10体積%のエタノール、および0.5体積%の酢酸の溶媒混合物での薄層クロマトグラフィーを行った。3種の試料(非精製染料、精製染料、および染料D(林原(日本)から入手できる))をメタノールに溶解させ、プレートにおいた。溶媒混合物で溶離させた後、非精製染料または精製染料の試料では、染料Dに相当するスポットが観察されなかった。

【0062】

実施例2

2-[2-[2-(チオ-5-チオメチル-1,3,4-チアジアゾール)-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物の調製

攪拌機および還流冷却器を装備した1Lの容三頸フラスコに入った200mlのDownanol PMに、16.4gの2-メルカプト-5-チオメチル-1,3,4-チアジアゾール(FEW、Wolfen/ドイツから入手できる)および36.0gの染料A(Aldrichから入手可能)を攪拌しながら加えた。次いでこの懸濁液に、4.0gの水酸化ナトリウムおよび36.5gの2-メチレン-1,3,3-トリメチルインドリン(フィッシャー塩基、Aldrichから入手できる)を35mlのエタノールに溶かした溶液を攪拌しながら1分かけて加えた。反応混合物を外から熱を加えずに約40℃に温めた。次いでこの反応混合物を放置して室温に冷却し、2重量%の塩酸600mlを加えた。この反応混合物を室温に冷却した後、不溶成分を濾過によって分離し、水2Lで洗浄した。次いで、50℃の空気循環オープン中で生成物を1日かけて乾燥させた。収率:56.2g(染料Aの92.9%)。

【0063】

乾燥させた生成物を500mlのメチルエチルケトン中に懸濁させ、1時間かけて80℃に加熱した。続いて温度が約40℃になった溶液を濾過し、固体成分を酢酸エチルで洗浄した。生成

10

20

30

40

50

物を風乾した。収率：48.6g(染料Aの80.3重量%)、メタノール中UV/可視スペクトル： λ_{\max} = 796nm、吸光係数 ϵ = 332L/gxcm。

【0064】

実施例3～9

2-[2-[2-チオ置換-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物の調製

2-メルカプト-5-チオメチル-1,3,4-チアジアゾールの代わりに、表1に載せたメルカプト化合物0.1モルを使用したことを除き、実施例2に記載したとおりに合成を行った。単離したシアニン染料の収率およびUV/可視分光データを表1にまとめる。

10

【表1】

実施例	使用したメルカプト化合物	収率 [*] (重量%)	UV/可視データ ^{**}	
			λ_{\max}	吸光係数 (L/g x cm)
3	4-Br--C ₆ H ₄ SH	81.0	789	360
4	4-Cl--C ₆ H ₄ SH	80.5	789	380
5	4-NH ₂ --C ₆ H ₄ SH	77.5	786	387
6	4-NO ₂ --C ₆ H ₄ SH	82.0	793	375
7	4-CH ₃ -5-メルカプト -1,2,4-トリアゾール	79.0	795	390
8	1-C ₆ H ₅ -5-メルカプトテトラゾール	80.5	800	336
9	1-CH ₃ -5-メルカプトテトラゾール	80.0	798	377

20

^{*}染料Aに対して

^{**}メタノール中で測定

【0065】

実施例10

2-[2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-ベンゾ[e]インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-1H-ベンゾ[e]インドリニウムトシラートの調製

30

2-メチレン-1,3,3-トリメチルインドリンの代わりに790gの1,2,3,3-テトラメチル-ベンゾ[e]インドリニウムトシレート(Eastman Kodakから入手できる)を使用したことを除き、実施例1に記載したとおりに合成を行った。メチルエチルケトン中で精製した後の収率は81重量%であり、メタノール中でのUV/可視スペクトル： λ_{\max} = 826nm、吸光係数 ϵ = 2821/gxcmであった。

【0066】

実施例11～14

2-[2-[2-アリールオキシ-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物の調製

40

チオフェノールの代わりに表2に載せたフェノール0.1モルを使用したことを除き、実施例1で述べたとおりに合成を行った。メチルエチルケトン中で精製した後の収率および単離したシアニン染料のUV/可視分光データは表2に載せてある。

【表2】

実施例	使用したフェノール	収率 [*] (重量%)	UV/可視データ ^{**}	
			λ max	吸光係数 (L/g x cm)
11	フェノール	79.2	760	411
12	4-アミノフェノール	65.5	762	403
13	4-メトキシフェノール	78.7	763	397
14	4-ニトロフェノール	87.1	768	390

^{*}染料 A に対して

^{**}メタノール中で測定

10

【 0 0 6 7 】

実施例 15

2-[2-[2-フェニルスルホン-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリウム塩化物

攪拌機および還流冷却器を装備した1Lの容三頸フラスコに入った200mlのDownanol PMに、16.4gのベンゼンスルホン酸ナトリウム塩および36.0gの染料A(両方ともAldrichから入手できる)を攪拌しながら加えた。次いでこの懸濁液に、4.0gの水酸化ナトリウムおよび36.5gの2-メチレン-1,3,3-トリメチルインドリン(フィッシャー塩基、Aldrichから入手できる)を35mlのエタノールに溶かした溶液を攪拌しながら1分かけて加えた。反応混合物を1時間かけて50℃に加熱した。次いでこの反応物を放置して室温に冷却し、2重量%の塩酸600mlを加えた。この反応混合物を室温に冷却した後、不溶成分を濾過によって分離し、水2Lで洗浄した。次いで50℃の空気循環オーブン中で生成物を1日かけて乾燥させた。収率:56.2g(染料Aの92.9%)。

20

【 0 0 6 8 】

この乾燥させた生成物を450mlのメチルエチルケトン中に懸濁させ、1時間かけて80℃に加熱した。続いて、温度が40℃になった溶液を濾過し、固体成分を酢酸エチルで洗浄した。生成物を風乾した。精製後の収率は82.5重量%であり、メタノール中でのUV/可視スペクトル: $\lambda_{max}=828\text{nm}$ 、吸光係数 $\epsilon=251\text{L/gxcm}$ であった。

30

【 0 0 6 9 】

実施例 16~18

2-[2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物のイオン交換

実施例 16および17:

5.9gの2-[2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物を60gのエタノールまたはDowanol PMに溶かした溶液に、エタノールまたはDowanol PM中の当量のヨウ化ナトリウムまたはロダン化ナトリウムを加えた。この混合物を300mlの水に加え、沈殿を濾過によって単離し、乾燥させ、エタノールまたはDowanol PMで再結晶を行った。精製後の収率および単離したシアニン染料のUV/可視分光データは表3に要約する。

40

【 0 0 7 0 】

実施例 18:

5.9gの2-[2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物を60gのエタノールまたはDowanol PMに溶かした溶液に、1.84gのヘキサフルオロリン酸ナトリウムを30mlの水に溶かした溶液を加えた。生成した沈殿を濾過に

50

よって単離し、乾燥させ、エタノールで再結晶を行った。精製後の収率および単離したシアニン染料のUV/可視分光データは表3に示す。

【表 3】

実施例	使用した塩	収率* (重量%)	UV/可視データ**	
			λ max	吸光係数 (L/g x cm)
16	NaI	85.3	788	370
17	NaSCN	77.1	788	405
18	NaPF ₆	93.2	788	355

*2-[2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物に対して
**メタノール中で測定*染料 A に対して

【 0 0 7 1 】

実施例 19

2-[2-[2-フェニルスルホニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物のイオン交換

6.3gの2-[2-[2-フェニルスルホニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物を50gのエタノールに溶かした溶液を60℃に加熱し、2.7gのヘキサフルオロリン酸ナトリウムを20gのエタノールに溶かした溶液を加えた。冷却して沈殿を生成させ、これを濾過によって単離し、最初に水、次に少量の冷エタノールで洗浄し、次いで乾燥させた。収率は95%であった。

【 0 0 7 2 】

X線試験 (ENRAF-NONIUS CAD4、単結晶回析計)によって、スルフィニ酸基の硫黄原子で置換されていることを確認した。試験に必要な針状結晶は、染料をジクロロメタンに溶解させ、続いてジエチルエーテルを用いて沈殿させることによって調製した。

【 0 0 7 3 】

実施例 20

2-[2-[2-(4-ジメチルアミノピリジニウム)-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム二塩化物

攪拌機および還流冷却器を装備した0.5Lの三頸フラスコに入った60mlのDownanol PMに、3.6gの4-ジメチルアミノピリジンおよび11.8gの染料A(両方ともAldrichから入手できる)を攪拌しながら加えた。次いでこの懸濁液に、11.8gの2-メチレン-1,3,3-トリメチルインドリン(フィッシャー塩基、Aldrichから入手できる)を攪拌しながら1分かけて加えた。反応混合物を2時間かけて80℃に加熱した。次いでこの反応混合物を放置して室温に冷却し、1重量%の塩酸200mlを加えた。この反応混合物を室温に冷却した後、不溶成分を濾過によって分離し、水0.5Lで洗浄した。次いで50℃の空気循環オーブン中で生成物を1日かけて乾燥させた。収率:15.6g(染料Aの81.0%)。

【 0 0 7 4 】

この乾燥させた生成物を150mlのメチルエチルケトン中に懸濁させ、1時間かけて80℃に加熱した。続いて、温度が約40℃になった溶液を濾過し、固体成分を酢酸エチルで洗浄した。生成物を風乾した。精製後の収率は78重量%であり、メタノール中でのUV/可視スペクトル: λ_{max} =786nm、吸光係数 ϵ =381L/gxcmであった。

【 0 0 7 5 】

比較実施例1

2-[2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物の2段階合成

第一段階:2-[2-[2-クロロ-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキセン-1-イル]-エテニル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドリニウム塩化物(染料B)の合成

攪拌機および還流冷却器を装備した30Lの三頸フラスコに入った2,650gの無水酢酸に、792gの染料Aを攪拌しながら加えた(両方ともAldrichから入手できる)。次いでこの懸濁液に、770gの2-メチレン-1,3,3-トリメチルインドリン(フィッシャー塩基、Aldrichから入手できる)を攪拌しながら1分かけて加えた。1時間以内に、反応混合物を約50℃に温めた。2時間以上攪拌した後、この反応混合物に18Lの水を加えた。次いでこの反応混合物を放置して室温に冷却し、20gの塩化ナトリウムを加えた。続いて不溶成分を濾過によって分離し、2Lの水で洗浄した。次いで50℃の空気循環真空オーブン中で生成物を1日かけて乾燥させた。収率:1,063g(染料Aの95%)、IR染料含有量:72.0重量%(純粋なIR染料の吸光係数である500L/gxcmを利用して、メタノール中、775nmで光学密度を測定することによって決定した)、水分含量:3重量%。

10

【0076】

この乾燥させた生成物を2Lの酢酸エチル中に溶解させ、1時間かけて76℃に加熱した。続いて温度が約50℃になった溶液を濾過し、単離された生成物を風乾した。残りの溶液は、濃く着色されていた。1回目の精製ステップ後、固体生成物の収率は925g(81重量%)であり、染料Bの含有量は80%であった。

20

【0077】

乾燥させた生成物を1Lのメチルエチルケトン中に懸濁させ、1時間かけて80℃に加熱した。続いて約40℃になった溶液を濾過し、単離された固体物質を風乾した。この2回目の精製ステップ後、収率は705g(62重量%)であり、染料Bの純度は89.2%であった。さらなる精製では、この2回目の精製ステップを繰り返し、染料Bの純度が96.3%である552gの染料B(48%)が得られた(水分含量:0.7重量%)。

【0078】

第二段階:チオフェノールによるメソ塩素置換基の置換

30

攪拌機および還流冷却器を装備した10Lの三頸フラスコに入った1Lのエタノールに、520gの染料Bを攪拌しながら加えた。続いて、110gのチオフェノール(Aldrichから入手できる)、次に40gの水酸化ナトリウムを100mlの水に溶かした溶液を、攪拌しながら5分以内で加えた。1時間以内に、反応混合物を約50℃に温めた。さらに1時間攪拌した後、この反応混合物に4.5Lの水を加えた。次いでこの反応混合物を放置して室温に冷却し、沈殿したIR染料を濾過によって分離し、10Lの水で洗浄した。次いで60℃の空気循環オーブン中で生成物を1日かけて乾燥させた。収率:595g(染料Bの95%)、IR染料含有量:93.5重量%、水分含量:3.5重量%。

【0079】

この乾燥させた生成物を3Lのメチルエチルケトン中に懸濁させ、1時間かけて80℃に加熱した。続いて温度が約40℃になった溶液を濾過し、単離された固体物質を風乾した。この精製ステップ後の収率は551g(染料Bの93重量%)であり、IR染料の純度は95.1%(水分含量:2.1重量%)であった。

40

【0080】

この2段階合成では、初めに使用した染料Aまたはフィッシャー塩基に対するIR染料の全体からみた収率がわずか45重量%であった。この値は、本発明による実施例1の1段階合成で得られた78重量%よりずっと低い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 7 D 417/14

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ハンスーヨアキム・ティンペ

ドイツ・3 7 5 2 0・オステローデ／ハルツ・バウムホフストラッセ・1 6 5

(72)発明者 エドゥアルト・コットマイア

ドイツ・8 2 0 6 7・エーベンハウゼン・フィッシャーシュレッスルシュトラッセ・6 ベー

Fターム(参考) 4C063 AA03 BB03 CC12 CC67 CC92 DD06 EE10

4C204 AB01 BB10 CB03 DB06 EB02 GB09

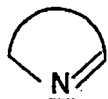
4H056 CA02 CA03 CA05 CB01 CC02 CC08 CE03 DD03 DD04 DD19

FA06

【要約の続き】

の飽和環状アミン、および下式：

【化3】



のヘテロ芳香族化合物から選択される化合物とを反応させる工程を含む、メソ置換シアニン染料を1段階で製造する方法を提供する。

【選択図】 なし